

6/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010209424 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-110678/199515

XRAM Acc No: C95-050728

Prod'n. of graft copolymer with good impact resistance - comprises  
impregnating uncrosslinked polyorganosiloxane particles with alkyl  
(meth)acrylate(s) and polyfunctional alkyl (meth)acrylate(s)

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7033836	A	19950203	JP 93181737	A	19930722	199515 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93181737 A 19930722

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7033836	A		10	C08F-285/00	

Abstract (Basic): JP 7033836 A

The prodn. of graft copolymers is claimed, which comprises  
impregnating (a) substantially uncrosslinked polyorganosiloxane  
(POS)

particles of the latex state with (b) alkyl (meth)acrylate  
components

contg. alkyl (meth)acrylates and polyfunctional alkyl  
(meth)acrylates,

polymerising (b) of the composite latexes obtd. and graft-  
polymerising

(c) one or more vinyl monomers onto (d) composite rubbers obtd.  
above.

(a) have number average particle dias. of 0.01-0.06  
millimicron. A

preferred alkyl (meth)acrylate is n-butyl acrylate. (b) contain  
0.1-20

(0.5-10) wt.% of polyfunctional alkyl (meth)acrylates. Composite  
rubbers formed contain 0.1-20 wt.% of (a). 10-95 (20-90) wt.% of  
(d)

and 5-90 wt.% (c) are used.

ADVANTAGE - The graft copolymers have good impact resistance  
and

economic property. Thermoplastic resin compsns. comprising (A) the  
graft copolymers and (B) thermoplastic resins (claimed) provide  
mouldings having good impact resistance.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; GRAFT; COPOLYMER; IMPACT; RESISTANCE; COMPRISE;  
IMPREGNATE; UNCROSSLINKED; POLY; ORGANO; SILOXANE; PARTICLE; ALKYL;  
METHO

; ACRYLATE; POLYFUNCTIONAL; ALKYL; METHO; ACRYLATE

Derwent Class: A26

International Patent Class (Main): C08F-285/00

International Patent Class (Additional): C08F-283/12; C08L-051/08

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00A; A07-A04F; A07-B02; A07-B04; A09-A05A;  
A10-C03B

Polymer Indexing (PS):

<01>  
\*001\* 017; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014;  
H0124-R;  
H0317; S9999 S1434  
\*002\* 017; ND03; ND04; K9745-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747  
\*003\* 017; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5027 B5016 B4977 B4740  
<02>  
\*001\* 017; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41  
G0384-R D11; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10  
D12  
D51 D53 D58 D63 D87 F41; G0022-R D01 D51 D53 H0146; G0873-R  
G0817  
D01 D51 D54 D57 D63; G0975-R D01 D51 D55; H0000; H0011-R; H0088  
H0011; H0317; S9999 S1434; S9999 S1025 S1014; L9999 L2528  
L2506;  
L9999 L2551 L2506; P0088  
\*002\* 017; ND03; ND04; K9745-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747  
<03>  
\*001\* 017; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51  
D53  
D58 D63 D87 F41; R00637 G0873 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D57 D58  
D63  
D87 F41 H0215; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31  
D51  
D53 D58 D88 H0146; H0033 H0011; H0088 H0011; L9999 L2528 L2506;  
L9999 L2551 L2506; S9999 S1025 S1014; P1741 ; P0088  
\*002\* 017; ND03; ND04; K9745-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747  
\*003\* 017; N9999 N6699 N6655  
\*004\* 017; R00474 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D89 F48; C999 C088-R  
C000;  
C999 C293  
\*005\* 017; D01 D11 D10 D50 D61-R D90 F09 F07 F38 F35 Na 1A; R01729  
G2926  
D00 F60 Fe 8B Tr O- 6A S-; R01169 D01 D11 D10 D50 D60 D81 F27  
F26  
F63 O- 6A S-; C999 C000-R; C999 C293  
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33836

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 285/00	MQX			
C 0 8 L 51/08	LLT			
// C 0 8 F 283/12	MQV			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-181737

(22) 出願日 平成5年(1993)7月22日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 桑野 英昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体の製法および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐衝撃性を示すグラフト共重合体およびそれを用いた熱可塑性樹脂を提供する。

【構成】 ラテックス状態の実質的に非架橋のポリオルガノシロキサン粒子に、アルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含浸させて複合ラテックスとし、次いでこの複合ラテックス中のアルキル(メタ)アクリレート成分を重合させて複合ゴムとし、更にこの複合ゴムに対して一種または二種以上のビニル系単量体をグラフト重合させるグラフト共重合体の製造方法、および上記の製造方法によって得られるグラフト共重合体(A)と熱可塑性樹脂(B)とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラテックス状態の実質的に非架橋のポリオルガノシロキサン粒子に、アルキル（メタ）アクリレートと多官能性アルキル（メタ）アクリレートとからなるアルキル（メタ）アクリレート成分を含浸させて複合ラテックスとし、次いでこの複合ラテックス中のアルキル（メタ）アクリレート成分を重合させて複合ゴムとし、更にこの複合ゴムに対して一種または二種以上のビニル系単量体をグラフト重合させるグラフト共重合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1の製造方法によって得られるグラフト共重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐衝撃性と経済性に優れたグラフト共重合体の製法および得られるグラフト共重合体と他の熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】これ迄、耐衝撃性樹脂の性能を高める為に種々の努力が重ねられてきた。例えば特開昭60-252613号公報においては、ゴム層のTgおよび弾性率の低下に着目し、低いTgと低い弾性率とを合わせ持つポリオルガノシロキサンゴムを耐衝撃性樹脂のゴム源に利用する事が検討されている。しかし、この方法ではポリオルガノシロキサンゴムに由来する艶消し様の悪い表面外観を改良することが出来ない。

【0003】特開昭63-69859号公報、特開平1-279954号公報および特開平3-231907号公報には、樹脂成形物の表面外観を改良する為に、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分からなる複合ゴムのグラフト共重合体を混合することが開示されている。そしてこれらの複合ゴムはポリオルガノシロキサンゴム粒子にアルキル（メタ）アクリレート成分を含浸させ、アクリル（メタ）アクリレート成分を重合させることによって製造されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この複合ゴムの製造に使用されるポリオルガノシロキサン成分は架橋剤で架橋されたポリオルガノシロキサンゴム粒子であって架橋構造のものであるために、アルキル（メタ）アクリレート成分の含浸効率が不充分である。従って重合系中に添加されたアルキル（メタ）アクリレート成分のかなりの部分はポリオルガノシロキサン粒子に含浸されることなくフリーの粒子を形成し、重合工程の際に多量のポリアルキル（メタ）アクリレートゴムが生成するという問題点を有していた。

【0005】このことは特開平3-231907号公報の実施例を見れば明らかである。この先行技術は見かけ上シリコ

ーン成分が1～10重量%である複合ゴムを提案しているが、実質的にはシリコン成分含有量が10重量%程度以上である複合ゴムと副生成物であるポリアクリル（メタ）アクリレートゴムとの混合物であって、混合物の集合体として見たときの全ゴム中のシリコン成分の割合が1～10重量%のものを開示しているにすぎない。すなわち、特開平3-231907号公報の実施例1のポリオルガノシロキサングムの平均粒子径が0.24μmであるのに対して複合ゴムの平均粒子径は0.26μmであり、ポリオルガノシロキサングムの平均粒子径に対する複合ゴムの粒子径の増加が極めて少ない。ほぼ均質な複合ゴムが製造されているならば、ポリオルガノシロキサンゴム成分とアルキル（メタ）アクリレート成分の仕込み比率から予想される複合ゴムの平均粒子径は0.65μm程度である。

【0006】このようにポリオルガノシロキサン成分としてポリオルガノシロキサンゴム粒子を用いる従来の方法では複合ゴムの製造時に多量のポリアルキル（メタ）アクリレートゴムの副生が避けられなかった。そして不純物として多量の（メタ）アクリレートゴムを含む複合ゴムから得られるグラフト複合ゴムでは、各種熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良剤として性能が不充分であった。従って、このような問題点を解決できる、衝撃強度発現性が良好であり、ポリオルガノシロキサン含量が少量の安価なグラフト共重合体の開発が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオルガノシロキサンーポリアルキル（メタ）アクリレート複合ゴムグラフト共重合体において、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分との複合効率のよい複合ゴムについて鋭意検討した結果、非架橋のポリオルガノシロキサンラテックスを用いることによって、複合ゴムを製造すれば、この複合ゴムから得られるグラフト共重合体が優れた耐衝撃性を示すことを見だし本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明の要旨とするところは、ラテックス状態の実質的に非架橋のポリオルガノシロキサン粒子に、アルキル（メタ）アクリレートと多官能性アルキル（メタ）アクリレートとからなるアルキル（メタ）アクリレート成分を含浸させて複合ラテックスとし、次いでこの複合ラテックス中のアルキル（メタ）アクリレート成分を重合させて複合ゴムとし、更にこの複合ゴムに対して一種または二種以上のビニル系単量体をグラフト重合させるグラフト共重合体の製造方法、および上記の製造方法によって得られるグラフト共重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）とからなる熱可塑性樹脂組成物にある。

【0009】本発明においてポリオルガノシロキサンの原料としては、例えばジオルガノシロキサン、またはこれとシロキサン系グラフト交叉剤からなる混合物が用い

られる。この原料を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒化した後、高温のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液中へ、一定速度で滴下して重合させ、次いでアルカリ性物質によりドデシルベンゼンスルホン酸を中和することによってポリオルガノシロキサンを得ることができる。

【0010】ポリオルガノシロキサンの大きさは特に限定されないが、数平均粒子径はより小さい方が好ましい。例えば数平均粒子径が0.01~0.06 $\mu$ mのポリオルガノシロキサン粒子を用いると、アルキル（メタ）アクリレート成分がより含浸されやすくなるため、実質的に均一な複合ゴムを得ることができる。

【0011】このようなサイズが小さいポリオルガノシロキサンは、微粒化したラテックスを50℃以上の低濃度のドデシルベンゼンスルホン酸等の酸触媒水溶液中へ

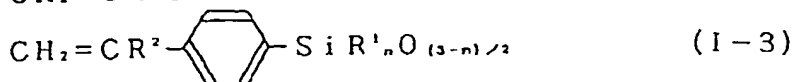
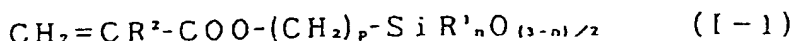
微小速度で滴下して重合させることによって得ることができる。

【0012】オルガノシロキサン系混合物を構成するオルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種のオルガノシロキサン系環状体が挙げられ、3~6員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

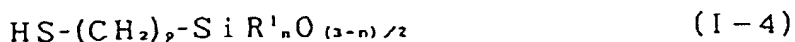
【0013】シロキサン系グラフト交叉剤としては、次式で表される単位を形成しうる化合物等が用いられる。

【0014】

【化1】



又は



【0015】尚、上式において $\text{R}^1$ はメチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基、 $n$ は0、1または2、 $p$ は1~6の数を示す。

【0016】式（I-1）の単位を形成しうる（メタ）アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。

【0017】なお式（I-1）の単位を形成しうるものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0018】式（I-2）の単位を形成し得るものとしてビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。式（I-3）の単位を形成し得るものとして $p$ -ビ

ニルフェニルジメトキシメチルシランが挙げられる。また、式（I-4）の単位を形成し得るものとして、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシランなどが挙げられる。

【0019】オルガノシロキサン系混合物中に占めるグラフト交叉剤の使用量は10重量%以下であり、好ましくは、0.5~5重量%である。

【0020】乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。

【0021】これらの乳化剤は、オルガノシロキサン系混合物100重量部に対して、0.05~5重量部程度の範囲で使用される。使用量が少ないと分散状態が不安定となり微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。又、使用量が多いとポリオルガノシロキサンの乳化剤に起因する着色が甚だしくなり不都合である。

【0022】このようにして製造されたポリオルガノシロキサンラテックスに、アルキル（メタ）アクリレート

と多官能性アルキル（メタ）アクリレートとからなるアルキル（メタ）アクリレート成分を含浸させ次いで重合させることによって複合ゴムを得ることができる。

【0023】アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、*n*-ラウリルメタアクリレート等のアルキルメタアクリレートが挙げられ、特に*n*-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0024】多官能性アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばアリルメタアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、プロピレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。多官能性アルキル（メタ）アクリレートの使用量は、アルキル（メタ）アクリレート成分中0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%である。

【0025】アルキル（メタ）アクリレートや多官能アルキル（メタ）アクリレートは単独または二種以上併用して用いられる。

【0026】中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル（メタ）アクリレート成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させて重合させる。重合開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0027】重合の進行とともにポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴム成分とが実質上分離できない状態の複合ゴムのラテックスが得られる。

【0028】本発明におけるポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとから成る複合ゴムにおいて、ポリオルガノシロキサン成分は、0.1～20重量%程度である。0.1重量%未満では、ポリオルガノシロキサンの特性が発現出来ず耐衝撃性が低下する。

【0029】なお本発明の実施に際しては、ジアルキルオルガノシランとしてオクタメチルテトラシクロシロキサンを、シロキサン系グラフト交叉剤としてγ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシランを用いることによって得られるポリオルガノシロキサン系ゴムに対して、主骨格が*n*-ブチルアクリレートの繰り返し単位を有するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成

分を複合化させた複合ゴムを用いることが好ましい。

【0030】このようにして乳化合合により製造された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、又、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴム成分とは強固に絡みあっているため、アセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離することが出来ない。

【0031】また本願発明の製造方法の過程において得られる複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分との複合効率のよい点に特徴を有する。従って、全てのアルキル（メタ）アクリレートがポリオルガノシロキサンに含浸されたとして計算された粒子の体積を100%としたとき、実際に得られた複合ゴム粒子の体積が何%であるかを百分率で示した値をRとした場合、本願発明においてRが50%以上であることが好ましい。

【0032】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；メタクリル酸などのカルボン酸基を含有するビニル化合物などの各種ビニル系単量体が挙げられ、これらは単独または二種以上組み合わせ用いられる。

【0033】グラフト共重合体は、ビニル系単量体を複合ゴムのラテックスに加え、ラジカル重合技術により一段であるいは多段で重合させることによって得ることができる。

【0034】グラフト重合が終了した後、ラテックスを塩化カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することによりグラフト複合ゴムを分離し、回収することができる。

【0035】グラフト共重合体を得る際の複合ゴムとビニル系単量体の割合は、得られるグラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム10～95重量%、好ましくは20～90重量%、およびビニル系単量体5～90重量%、好ましくは10～80重量%程度である。ビニル系単量体が5重量%未満では他の樹脂と混合した樹脂組成物中でのグラフト共重合体成分の分散が十分でなく、又、90重量%を超えると耐衝撃強度が低下するので好ましくない。

【0036】このグラフト共重合体は通常の公知の混練機械によって押し出し成形することができる。このような機械としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、インフレーション成形機等が挙げられる。

【0037】また、本願発明の製造方法によって得られ

るグラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂に混合し、樹脂組成物とすることができる。各種の熱可塑性樹脂としては、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルから選ばれた一種または二種以上のビニル単量体を重合して得られる重合体、ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリスチレン樹脂の混合物、ポリアセタール樹脂、塩化ビニル、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、エチレン性不飽和単量体の重合体および共重合体等が挙げられる。芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルから選ばれた一種または二種以上のビニル単量体を重合させて得られた重合体としては、スチレン70重量%とアクリロニトリル30重量%とを共重合させてなる共重合体あるいはポリメチルメタクリレートなどが好ましい。

【0038】本発明の樹脂組成物には必要に応じて安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料等を配合することができる。具体的にはトリフェニルホスファイト等の安定剤、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等の滑剤、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモフェニルエーテル等の臭素系難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛等の顔料、ガラス繊維、アスベスト、ウオラストナイト、マイカ、タルク等の充填剤等が挙げられる。

【0039】以下実施例により本発明を説明する。参考例と実施例において、『部』および『%』は特に断らない限り『重量部』および『重量%』を意味する。

【0040】参考例においてラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子径は動的光散乱法により測定した。この測定は、ラテックス中での粒子がブラウン運動をしていることを利用する方法である。ラテックス中の粒子にレーザー光を照射すると粒子径に応じた揺らぎを示すのでこの揺らぎを解析する事により粒子径を算出出来る。大塚電子(株)のDLS-700型を用い、数平均粒子径と粒子径分布を求めた。

【0041】実施例において、アイゾット衝撃強度の測定は、ASTM D 258の方法によった。

【0042】R値とは、全てのアルキル(メタ)アクリレートがポリオルガノシロキサンに含浸されたとして計算された粒子の体積を100%としたとき、実際に得られた複合ゴム粒子の体積が何%であるかを百分率で示したものである。

【0043】

【実施例】

参考例1 ポリオルガノシロキサンラテックス S-1の製造

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシ

ラン(KBM)0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン(DMC)99.5部を混合して、シロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10,000rpmで2分間撹拌した後、ホモジナイザーに300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

【0044】一方、冷却コンデンサーを備えたセパラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸10部と蒸留水90部とを注入し、14重量%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。

【0045】この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを2時間に亘って滴下し、滴下終了後3時間温度を維持し、冷却した。次いでこの反応物を室温で12時間保持した後、苛性ソーダ水溶液で中和した。

【0046】このようにして得られたポリオルガノシロキサンラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、18.2重量%であった。また、動的光散乱法による数平均粒子径は0.03μmであった。

【0047】参考例2~7 ポリオルガノシロキサンラテックス S-2~7の製造

ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液の濃度、あるいはシロキサン混合物の組成を変更した以外は、参考例1と同様にしてラテックスを製造し、得られたラテックスの性能を表1に示した。ただし、テトラエトキシシラン(TEOS)は、架橋剤として用いた。

【0048】参考例8~11 ポリオルガノシロキサンラテックス S-8~11の製造

表1の参考例8、9に示すシロキサン混合物100部に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部および表2に示す量のドデシルベンゼンスルホン酸を溶解した蒸留水200部を加え、ホモミキサーにより予備分散およびホモジナイザーによる乳化・分散を行った。この予備混合オルガノシロキサンラテックスを80℃で5時間加熱後、冷却し、次いで20℃で48時間放置した後、水酸化ナトリウム水溶液でpHを7にし、重合を完結し、ポリオルガノシロキサンラテックス(S-8~11)を得た。固形分は、29%であった。その結果を表2に示す。

【0049】実施例1

参考例1にて得たポリオルガノシロキサンラテックス3.3部をセパラブルフラスコに採取し、蒸留水287.3部を添加混合したのち、ブチルアクリレート28.8部、アリルメタクリレート0.6部、キュメンヒドロパーオキサイド0.12部の混合物を添加した。

【0050】このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることによりフラスコ内雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。液温が60℃となった時点で硫酸第一

鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.25部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0051】ポリオルガノシロキサンにブチルアクリレートを含浸させて複合化することにより平均粒子径は0.11 $\mu$ mとなり複合化による体積増加率は、動的光散乱法により求めると4.8倍であり、R値は9.6%であった。そして、スチレン70部、キュメンヒドロパーオキシド0.35部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を2時間保持し重合を完結させ、ポリジメチルシロキサンとポリブチルアクリレートとから成る複合ゴムにスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体ラテックスを得た。

【0052】次いで硫酸アルミニウムを7.5重量%の割合で溶解した水溶液400部を60℃に加熱し攪拌した。この中へ複合ゴム系グラフト共重合体のラテックスを徐々に滴下し凝固した。分離し、水洗したのち乾燥し、グラフト共重合体(G-1)を得た。

【0053】このグラフト共重合体粉を240℃に加熱した押出し機に供給し、混練してペレットを得た。得られたペレットをシリンダー温度230℃、金型温度60℃に設定した射出成形機によりV字形1/4"アイゾット試験片に成形した。アイゾット衝撃値は16kg $\cdot$ cm/cmであった。

【0054】実施例2～7

参考例2～7にて得られたポリオルガノシロキサンラテックス(S-2～7)について、実施例1と同様の複合ゴム化、グラフト重合および評価を行った。得られた複合ゴムの体積増加率とR値およびグラフト共重合体(G-2～7)のアイゾット衝撃値を表3に示した。実質的に架橋していないポリオルガノシロキサンを用いたものは、複合化により体積増加は進み、アイゾット衝撃強度は高い値を示す。

【0055】実施例8～9および比較例1～3

参考例4、7のポリオルガノシロキサンラテックス(S-4、7)について、セパブルフラスコに注入するポリオルガノシロキサンラテックス、ブチルアクリレートおよびアリルメタクリレートの量を表3に示す割合とし、グラフト重合に用いるビニル単量体をアクリロニトリルとスチレンの量比が3対7であるアクリロニトリル

・スチレン混合物、あるいはメチルメタクリレートとし、それ以外の条件は、実施例1と同様にして、複合ゴム化反応およびグラフト重合を実施し、グラフト共重合体(G-8～9、g-1～3)を得た。更に、実施例1と同様にしてアイゾット衝撃試験を行った。その結果を表3に示す。非架橋の方が格段に複合化は進行しており、アイゾット衝撃強度の値も高い。

【0056】実施例10～12および比較例4～6

参考例8～11のポリオルガノシロキサンラテックス(S-8～11)について、セパブルフラスコに注入するポリオルガノシロキサンラテックス、ブチルアクリレートおよびアリルメタクリレートの量を表4に示す割合とし、それ以外の条件は実施例9と同様にして、グラフト共重合体(G-10～12、g-4～6)を得た。更に、重合度700の塩化ビニル重合体100部ジブチルスズマレート3.5部、ステアリアルアルコール0.8部、高分子系滑剤0.4部からなる塩化ビニル樹脂とグラフト共重合体(G-10～12、g-4～6)とを表4に示す割合で配合し、アイゾット試験片を異形押し出して、アイゾット衝撃試験を行った。その結果を表4に示す。

【0057】実施例13～19および比較例7～13

グラフト共重合体G-10、g-4を下記に示す樹脂に、表5に示す割合で添加し、アイゾット試験片を作成し、アイゾット衝撃試験を行った。変性ポリフェニレンエーテル(mPPE)樹脂としては、還元粘度が0.6dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル40部と荷重5kg、200℃のときのメルトインデックスが30g/10分のポリスチレン45部とからなるものを用いた。ポリアセタール(POM)樹脂としては、メルトインデックスが18.2g/10分のホモタイプのものを用いた。ポリカーボネート(PC)樹脂としては、ノバレックス7022A(三菱化成(株))を用いた。ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂としては、タフベットPBT:N-1000を用いた。ポリアミド(PA)樹脂としては、ノバミッド1012C(三菱化成(株))を用いた。ポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂としては、トープレンT-4(トープレン(株))を用いた。エチレン性不飽和単量体共重合体である変性ポリオレフィンとしては、MODIC P-10B(三菱油化(株))を用いた。

【0058】

【表1】



	TEOS	KBM	DMC	DBSH 重量%	割合/濃度/重量%	
					No.	数平均粒子径 $\mu\text{m}$
参考例1	0	0.5	99.5	14	S-1	0.03
2	0	0.5	99.5	40	2	0.01
3	0	0.5	99.5	10	3	0.03
4	0	0.5	99.5	2	4	0.06
5	0	0	100	2	5	0.06
6	0.01	0.5	99.4	2	6	0.06
7	2.0	0.5	97.5	2	7	0.06

TEOS ; テトラエトキシシラン

KBM ;  $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシシラン

DMC ; オクタメチルシクロテトラシロキサン

DBSH ; ドデシルベンゼンスルホン酸 【表2】

【0059】

	TEOS	KBM	DMC	DBSH 重量%	割合/濃度/重量%	
					No.	数平均粒子径 $\mu\text{m}$
参考例8	0	0.5	99.5	0.7	S-8	0.24
9	2.0	0.5	97.5	0.7	9	0.24
10	0	0.5	99.5	1	10	0.16
11	2.0	0.5	97.5	1	11	0.16

【表3】

【0060】

	ポリオルガノシロキサンラテックス				ブチルアクリレート量 部	アリルメタクリレート量 部	複合ゴムの数平均 粒子径 $\mu\text{m}$	複合化による 体積増加倍率 倍	R値 %	グラフト用ビニル系単量体 部	グラフト共重合体		
	No.	ラテックス量 部	固形分量								No.	平均粒子径 $\mu\text{m}$	アイソット衝撃強度 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$
実施例1	S-1	3.3	0.6		28.8	0.6	0.11	48	96	St 70	G-1	0.13	16
	2	"	"		"	"	0.04	49	98	"	2	0.05	13
	3	"	"		"	"	0.10	37	74	"	3	0.12	17
	4	"	"		"	"	0.19	33	66	"	4	0.23	13
	5	"	"		"	"	0.19	33	66	"	5	0.23	12
	6	"	"		"	"	0.19	33	66	"	6	0.23	13
	7	1.1	0.2		29.2	0.6	0.26	78	52	"	7	0.32	13
比較例1	7	"	"		"	"	0.17	22	15	"	g-1	0.20	8
										AS			
実施例8	4	1.1	0.2		29.2	0.6	0.26	78	52	"	G-8	0.32	28
	7	"	"		"	"	0.17	22	15	"	g-2	0.20	16
実施例9	4	1.1	0.2		29.2	0.6	0.26	78	52	MMA	G-9	0.32	13
	7	"	"		"	"	0.17	22	15	"	g-3	0.20	8

【0061】

【表4】

	ポリオルガノシロキサンラテックス No.	ラテックス量 部		ブチルアクリレート量 部	アリルメタクリレート量 部	複合ゴムの数平均粒子径 $\mu\text{m}$	複合化による体積増加倍率 倍	R %	グラフト用ビニル系単量体 部	グラフト共重合体平均粒子径 $\mu\text{m}$	樹脂組成物		
		ラテックス量 部	固形分量 部								樹脂種類 部	グラフト共重合体 No. 部	アイソット衝撃強度 $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$
実施例10	S-4	2.7	0.5	82.8	1.7	0.16	143	83	MMA 15	0.17	PVC 90	G-10 10	121
比較例4	7	"	"	"	"	0.08	19	11	"	0.08	"	G-4 "	22
実施例11	8	40	11.5	72.0	1.5	0.45	10	96	"	0.46	"	G-11 "	111
比較例5	9	"	"	"	"	0.33	3	35	"	0.34	"	G-5 "	22
実施例12	10	20.5	6.0	77.6	1.6	0.38	13	94	"	0.39	"	G-12 10	119
比較例6	11	"	"	"	"	0.30	7	47	"	0.31	"	G-6 "	31

【0062】

【表5】

	樹脂組成物				
	樹脂		グラフト共重合体		アイゾット衝撃強度 kg・cm/cm
	種類	部	No.	部	
実施例 13	mPPE	85	G-10	15	23
比較例 7	〃		g-4	〃	12
実施例 14	POM	85	G-10	15	38
比較例 8	〃		g-4	〃	19
実施例 15	PC	85	G-10	15	78
比較例 9	〃		g-4	〃	32
実施例 16	PBT	85	G-10	15	68
比較例 10	〃		g-4	〃	22
実施例 17	PPS	85	G-10	15	14
比較例 11	〃		g-4	〃	8
実施例 18	PA	85	G-10	15	67
比較例 12	〃		g-4	〃	42
実施例 19	変性ポリ オレフィン	85	G-10	15	31
比較例 13	〃		g-4	〃	14

【0063】

【発明の効果】本発明の製造方法は、ポリオルガノシロキサンーポリアルキル（メタ）アクリレート複合ゴムグラフト共重合体において、ポリオルガノシロキサン成分

とポリアクリル（メタ）アクリレート成分との複合効率のよい複合ゴムを提供することができ、また得られたグラフト共重合体と種々の熱可塑性樹脂との樹脂組成物は優れた耐衝撃性を示す成形品を提供することができる。